

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-168076
(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
H01L 21/3065
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-292884 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 28.09.2000 (72)Inventor : NAKASAKI YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 11276260 Priority date : 29.09.1999 Priority country : JP

(54) METHOD FOR TREATING SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating surface with a low environmental load.

SOLUTION: The method for treating surface comprises steps for generating a cluster of first and second molecules bonded through intermolecular force in gas phase, bringing the first molecules in the cluster into a state of higher reactivity utilizing at least a part of energy generates through growth of the cluster, and treating the surface of an object in gas phase using a cluster containing first molecules brought into a state of higher reactivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-168076
(P2001-168076A)
(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001. 6. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	ターボ・P (参考)
H 01 L 21/304	H 01 L 21/304	6 4 5 Z
21/306S	21/316	B
21/316	21/302	A
		N
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特開2000-282884 (P2000-282884)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝
(22) 出願日	平成12年9月26日 (2000. 9. 26)	(72) 発明者	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 中崎 博
(31) 優先権主張番号	特開平11-276280		神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝機械事業所内
(32) 優先日	平成11年9月29日 (1999. 9. 29)	(70) 代理人	100081732 弁理士 大胡 典夫 (外 2 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷が小さな表面処理方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の表面処理方法は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じたエネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 前記第1の分子と前記第2の分子とは異なることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 前記第2の分子は、前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒として作用することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項4】 前記第1の分子は過酸化水素分子であり、前記第2の分子は水分子であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項5】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子はオキシケイオクタンを含むことを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項6】 前記第1の分子と前記第2の分子とを前記被処理体の表面近傍でそれらのモル比が略1:3となるように供給することを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項7】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタに電磁波を照射することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項8】 前記第1の分子及び前記第2の分子を、前記第1の分子を含むガス及び前記第2の分子を含むガス或いは前記第1の分子と前記第2の分子とを含む混合ガスとして前記被処理体の表面に供給し、前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つにマイクロ波を印加することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項9】 前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つは、極動自由度が60以下の分子からなるガスで希釈されたことを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

【請求項10】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて前記被処理体の表面或いは前記被処理体の表面に付着した汚染物を酸化することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項11】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面への成膜工程、及び前記被処理体表面のエッチング工程からなる群より選ばれた少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項12】 前記被処理体は半導体基板であり、前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面へのシリコン酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への金属酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への化学的気相成長工程、前記被処理体の表面への物理的気相成長工程、前記被処理体表面の熱処理工程、及び前記被処理体表面のドライエッチング工程からなる群より選ばれた少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表面処理方法に係り、特に環境への負荷の少ない表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球規模での環境問題 (E. S. H: Environment, Safety & Health) がクローズアップされている。なお、ここでいう環境問題は、比較的ローカルであり且つ地球の浄化能力内にある公害等の問題とは本質的に異なり、地球規模での対策を必要とするものである。

【0003】 半導体産業においても環境問題は重要な課題であり、現在は、PFC (パーフルオロカーボン) ガス排出削減が最重要課題として取り組まれている。しかしながら、半導体産業において環境問題に関して解決すべき課題はそれだけではなく、酸及び有機溶剤の削減やそれらの再利用並びに電力消費量の削減も極めて重要である。

【0004】 従来から、半導体デバイスの製造プロセスにおいて、半導体ウエハの各種汚染の洗浄は、ウエハを硫酸/過酸化水素混合溶液、塩酸/過酸化水素混合溶液、及びアンモニア/過酸化水素混合溶液のような酸性液、或いはアルカリ性の薬液中に浸漬して加熱や超音波振動を印加するという方法などにより行われている。例えば、ウエハ表面に付着した金属汚染物の除去は、硫酸等を用いて金属を酸化 (イオン化) し、溶液から溶出させて溶媒 (水) イオンとして安定化させることにより行われる。

【0005】 しかしながら、このような洗浄処理に伴って生ずる廃液を無害化処理する場合、スラッジ等の廃物を生ずる。また、上述した洗浄処理に伴って生ずる廃液の量は膨大であり、しかもその処理には多大な電力と水を必要とする。そのため、硫酸等を用いた洗浄は、極めて環境負荷が大いといえる。

【0006】 このような理由から、ウエハの洗浄に使用する薬液の溶媒は水であることが望まれており、さらに、酸やアルカリ薬液の代わりにより純水や過酸化水素水のようにHやO以外の元素を含まない薬液を使用することが望まれている。すなわち、金属汚染物の除去に關して

るクラスターのエネルギー状態とをほぼ等しくすることができ、この見かけ上の反応障壁低下は、過酸化水素や水の持つ誘電的性質から生じる局所電場の効果に由来するものではなく、過酸化水素分子と水分子との分子間相互作用による、という点が重要である。したがって、種々の表面処理を用いたナノオキソウオウタは、制御された気相反応系で効率的に生成することができ、

【0032】1分子の過酸化水素と3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応を制御するには、処理環境へのガス導入量だけではなく、被処理体表面で過酸化水素と水とのモル比がほぼ1:3となるように制御すればよい。この場合、過酸化水素と水のモル比は1:2.5から1:1.3、5の範囲であれば問題ない。より好ましくは、1:2.75から1:3.25の範囲である。

【0033】この場合、それらのモノマーからオキシウオータと3分子の水とからなるクラスタを生成する反応の吸熱量をほぼゼロとすることができる。

【0034】ところで、一般に、分子間衝突が激しい状態では、オキシシウォータの寿命はそれ程長いものではない。そのため、オキシシウォータの生成は被処理体近傍で行うことが好ましい。また、オキシシウォータ生成反応に伴う周囲の見かけ上の反応膜の低下は、解離性塩を添加することもある。そのため、過酸化水素と水のクラスタの生成により生じたエネルギーがオキシシウォータの生成に利用され得ない場合—すなわち、上記エネルギーがクラスタ同士の衝突により振動や回転状態への励起のみされる場合、見かけ上の反応膜を低下させる効果を得られる場合と異なり—の衝突により振動や回転状態への励起のみされる場合、見かけ上の反応膜を低下させる効果を得ることは困難となる。したがって、クラスタの衝突緩和を抑制し、かつ被処理体表面近傍で酸化水素を生成することが重要である。

【0035】不可望な衝突緩和を防止するには、例えば、液相及び気相のバルク中で過酸化水素と水とを反応させさせるのではなく、それらを被処理体表面にそれぞれ別々に供給すればよい。この場合、被処理体表面近傍での酸化反応生成も容易に行うことができる。

【0036】添加ガスを用いる場合も同様であり、衝突緩和系となつた衝突による添加ガスの振動励起を抑制するためには、振動自由度の出来るだけ小さな添加ガスである事が重要である。典型的には振動自由度が60以下の分子からなるガスが望ましい。

【0037】また、過酸化水素と水の混合ガスとして被処理体表面に供給することもできる。例えば、液相中に被処理体と水とを混合し、そのクラスタを、高圧液体ポンプを用いて被処理体表面に供給してもよい。なお、過酸化水素と水を混合ガスの形で被処理体表面に供給する場合、全分圧は1気圧以下であることが望ましい。

【0038】過酸化水素及び水のクラスト化を抑制する

ため及び所望のサイズのクラスタを得るためには、マイクロ波照射が有効である。過酸化水素及び水にマイクロ波を照射した場合、それら分子が回転励起されるため、所望のサイズのクラスタ（所望の数での分子で構成されたクラスタ）を選択的に得ることができる。

【0039】例えば、周波数が3、4 GHz以上のマイクロ波を照射することにより構成分子数が3分子以下のH₂Oクラスタを選択的に供給することができ、周波数が3、2 GHz以上のマイクロ波を照射することにより構成分子数が2分子以下のH₂O₂クラスタを選択的に供給することができる。したがって、周波数3 GHz以上のマイクロ波を照射することが好ましく、周波数3、2 GHz以上のマイクロ波を照射することがより好ましく、周波数3、4 GHz以上のマイクロ波を照射することがさらに好ましい。

【0040】上述した本発明の方法は、酸化種を用いた様々な表面処理に適用することができる。例えば、半導体装置の製造プロセスにおいては、半導体基板の洗浄処理に利用することができる。また、シリコン酸化膜や金属酸化膜のような酸化種の形成、それらの形成後の熱処理、及びドライエッチング工程のように酸化種を必要とするドライ工程にも利用することができる。さらに、本発明の方法は、半導体装置の製造プロセスだけでなく、他の物品の製造プロセスにも適用することができる。

【0041】
【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。なお、以下の説明は、第1の分子及び第2の分子として過酸化水素分子及び水分子を用いた場合について行われるが、他の化学物質を用いた場合についても同様である。

【0042】純水は温度の上昇に伴い、酸性化するのと同時に電気抵抗率や中性率の減少を生ずる。これは、解離度の増大や水の水のクラスター構造の変化によりもたらされるものである。この純水の物性の変化は、電気分解や、マイクロ波、磁場、及び超音波の印刷等、熱以外の励起方法によって、以下に、純水及び過飽和氷素を含む系における。以下に、純水及び過飽和氷素を含む系における効率的な酸化還元生成方法（特にはマイクロ波照射による）を原子化学的手法で理論的に調べた結果を説明する。

【0043】まず、マイクロ波を照射することにより、所望の数の分子からなる H_2O クラスター及び H_2O_2 クラスターを選択的に生成可能であるかについて調べた。すなわち、 H_2O クラスター及び H_2O_2 クラスターの同位体定数を求め、 H_2O クラスター及び H_2O_2 クラスターの同位体定数を用いて、マイクロ波励起により所望のサイズのクラスターを選択する際の同位体条件を調べた。その結果を下記表1及び表2に示されず。

【表1】

表1: $(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの回転定数(GHz)

	structure	B _x	B _y	B _z
n=1	—	796.05	433.51	280.67
n=2	linear ^{a)}	214.32	6.368	6.387
n=3	ring ^{a)}	6.942	6.770	3.466
n=4	ring ^{a)}	3.587	3.587	1.624
n=5	ring ^{a)}	2.030	2.019	1.033
n=8	cage ^{b)}	2.241	1.151	1.103
	prism ^{b)}	1.697	1.417	1.358
	ring ^{a)}	1.241	1.241	0.632
n=8	box ^{b)}	0.909	0.909	0.853

表 2: $(\text{H}_2\text{O}_2)_n$ クラスターの回転定数(GHz)

	structure	B_x	B_y	B_z
$n=1$	—	296.37	25.88	25.06
$n=2$	linear ^{a)}	13.56	3.263	3.225

なお、クラスタサイズが大きいにほど回転モメントが大きくなり、したがって回転定数が小さくなることは容易に想像できる。したがって、 H_2O クラスタについては8分子からなるクラスタまでを計算した。

【0044】 H_2O クラスタは種々の安定構造をとり得るが、上記表1から明らかなように、回転定数はクラスタのサイズの減少とともに増大する傾向にある。例えば、4分子以下のクラスタを選択するには、約3、4 G H_2 以上のマイクロ波を照射すればよいことが分る。 H_2O_2 クラスタに関しては2分子からなるクラスタまでが観察しているが、モノマー自体がO—O結合を有しているため H_2O よりも回転モーメントが大きいので、 H_2O クラスタに比べて回転定数が非常に小さいことが分る。例えば、表2に示すように、2分子以下のクラスタを選択するには、約3、2 G H_2 以上のマイクロ波を照射すればよいことが分る。

【0045】次に、過酸化水素の種々の分解過程について調べた。なお、ここでは、液相バルク中の水による“溶媒効果”は考慮せずに、1分子の H_2O_2 と0~3分子の H_2O とが真空中で形成する孤立クラスターの構造と生成エネルギーとの関係を調べた。溶媒効果はのちほど比較する。具体的な計算方法を以下に示す。

【0046】下記反応式：

$$\text{H}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (n = 0 \sim 3 \text{ の整数})$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$$

に示す化学反応の全ての反応経路わたるエネルギー変化

(反)ポテンシャル面: potential energy surface (PES) を、主として Hartree-Fock 計算に最適化された Hartree-Fock-pVDZ を用いて、半経験 Hartree-Fock を参照配置とする Møller-Plesset 2 次摂動法 (MP2) 及び密行列法 (BandHLYP) で計算した。

【0047】なお、以下、特に断らない限り、エネルギー値は eV であり、以下に示すエネルギー値は、内部エネルギー ("electronic energy: E_{elec}) のみを比較することにより得られたものであり、 $\text{solution energy: } E_{\text{sol}}, \text{ kinetic energy: } E_{\text{pe}}, \text{ 振動/回転/並進エネルギー: } E_{\text{vib}}/E_{\text{rot}}/E_{\text{trans}}, \text{ エントロピー項S は省略しない。}$ ($E_0 = E_{\text{elec}} + ZPE, E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}, H = E + RT, G = H - TS$ 、 T は気体定数、 T は絶対温度である)。

【0048】 H_2O_2 がオキシウォータを生成する反応に、二分子の H_2O が関与する系に関する計算結果は、*J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, (1991) 6001 等の文献に記載されるのと同様である。2分子の H_2O が関与する系についても、2分子の H_2O_2 がそれぞれ独立に H_2O_2 に相互作用する場合は、2分子の H_2O_2 がそれぞれ独立に H_2O に相互作用するのと同様である。しかしながら、 H_2O_2 が水素結合によりオリゴマーを形成し易いことを考えると、 H_2O が H_2O_2 の分子に接近する

【0066】次に、上述した検討により得られた結果が、気相反応において特徴的であること、並びに単純なウェット条件下の反応に比べて反応ポテンシャルに關して有利であることを示すために、H₂Oが関与しない反応系及び1分子のH₂Oが関与する反応系について、均一誘電率（比誘電率 $\epsilon_r = 78.3$ の水）中での反応経路を自己無極化反応法（SCRPF法：Self-Consistent Reaction Field法）を用いて調べた。まず、以下に、その計算方法について説明する。

【0067】標準状態の水は、水分子間の水素結合と双極子相互作用により、およそ10～50個の水分子が協同運動をして、比誘電率 $\epsilon_r = 78.3$ を示す環境を形成している。この環境は、勿論、巨大クラスターモデルを用いられ再現することができる。また、溶媒効果モデルを用いて、化学的活性中心（反応点）の周囲の環境を、比誘電率 ϵ_r を有する巨視的な媒質として平均的に取り込む方法も有効であり、この手法は有機溶媒環境にも適用可能である。ここでは、H₂O₂+nH₂O（n=0, 1）系を用い、溶媒効果の考慮の有無による反応ポテンシャル面の変化を調べ、上記の気相反応系と比較した。

【0068】溶媒効果の考慮は、溶質分子を一般な誘電体中の空孔（キャビティ）内に配置する方法がそれぞれ異なる2種類の反作用場モデル（Reaction Field Model of Solvation）を用いることにより行つた。なお、これらのモデルの一方は最も簡単なモデルであり、所定のサイズを有する球面決定しておいた固定球状空孔の中に電気双極子モーメント

表 4

Levels of theory	activation energy ($E_a^{(b)}$)	stabilization energy after TS ($E_s^{(b)}$)
gas = 1 (MP2)	57.144	7.454
gas = 1	56.179	12.037
Onsager = 78.3	55.019	17.692
SCPCM = 78.3	54.284	19.805

H₂O₂ + nH₂O → H₂OO·nH₂O (n=0) 反応系の反応エネルギー
[kcal/mol]
BHndHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

【表5】

表 5

Levels of theory	H ₂ O adsorption	activation energy 1.2 H-shift ($E_a^{(b)}$)	stabilization energy after 1.2TS ($E_s^{(b)}$)	activation energy 1.4 H-shift ($E_a^{(b)}$)	stabilization energy after 1.4TS ($E_s^{(b)}$)
gas = 1 (MP2)	7.628	49.291	11.744	37.883	0.317
gas = 1	7.031	51.585	17.276	38.714	4.405
Onsager = 78.3	8.939	51.933	15.130	41.658	4.855
SCPCM = 78.3	5.217	51.952	20.328	37.597	6.071

H₂O₂ + nH₂O → H₂OO·nH₂O (n=1) 反応系の反応エネルギー
[kcal/mol]
BHndHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

geometryの変化から、反作用場（双極子場）の有無による2%程度以下であるが、分極の大きな構造（遷移状態、生成系）ほど変化は大きいことが分かった。

【0072】先ず、H₂Oの関与しないH₂O₂の自己分解反応についてみる。気相（ $\epsilon_r = 1$ ）におけるH₂O₂の自己分解反応は、OHラジカルを生成する経路及びH₂OO（一O原子）を生成する経路共に、非常に障壁の高い吸熱反応であり、反応の進行には光解離や金属触媒等を必要とする。この傾向は反作用場を考慮しても変わらなかった。反応障壁はOnsager場で1kcal/mol、SCPCM場で2kcal/mol程度しか低下しない。各原子上のMulliken電荷の絶対値は、気相-Onsager場-SCPCM場の順に増大している。従つて分子としての電気双極子モーメントも増加しているが、始原系から遷移状態への変化はほぼ一定である。

【0073】このため、この誘起電気双極子モーメントの差に対応する反作用場の差は小さくなってしまふ。最後に、始原系から遷移状態のPESはほぼ同じであるが、遷移状態から生成系（H₂O₂）のPESはかなり異なり、安定化エネルギー（換算すれば逆反応の障壁）は約5～8kcal/mol増加している。気相とSCPCM法でのMulliken電荷の変化も、始原系や遷移状態のそれと比べて大きい。H₂O自体がもともと大きく酸化性であるため、この大きな分極が強い酸化性を発現するのであるが、この大きな分極が反作用場によってさらに増大されている。

【0074】溶媒効果によってH₂O₂（生成系）の安定化が大きくなることは自己分解反応には好ましい。しかしながら、5.0kcal/molを越える順方向の反応障壁は低下することから、H₂O₂単体分子での自己分解反応に対する溶媒効果は期待できない。

【0075】そこで、次に、“気相”反応系で触媒効果が確認されたH₂O（1個）関与の場合の溶媒効果を見

てみる。

【0076】先ず、H₂OとH₂O₂との吸着構造においては、気相反応ではH₂Oがプロトン供与/受容のbifunctional的H₂O₂と相互作用する構造が得られたのに対して、均一誘電体環境下では、H₂Oはプロトン受容体としてH₂O₂に吸着するという構造をとる。

【0077】遷移状態では、電気双極子モーメントがH₂O₂よりも2割程度大きなH₂Oの方が、 $\epsilon_r = 78.3$ の水の反作用場をより強く受ける。このため、分子内水素移動過程ではH₂O₂のO原子とH₂OのH原子との間の水素結合形成が抑制される。これは、酸化性を免れすべきO原子の負への分極を促進する効果を弱めてしまふ。分子間水素移動過程においても、吸着状態から遷移状態への過程で、H₂OのO原子はプロトン受容体としてH₂O₂からのH原子には有効に働くものの、H₂O₂へのOとH供与の促進効果は小さい。

【0078】このため、分子内/分子間水素移動のいずれも反作用場による反応障壁の変化はきわめて小さい。それよりもH₂O分子間相互作用による障壁低下（4～5kcal/mol）の方が圧倒的に大きい（室温付近での5kcal/molはボルツマン関数では500位の温度差に相当）。

【0079】以上より、H₂O分子と複数H₂O分子の反応系における障壁低下は、誘電相互作用に基づく液相の特徴ではなく、むしろ気相反応系で明らかにしたようにH₂Oの極化的な反応により初めて実現されることを示唆している。

【0080】最後に、生成系の酸化価であるH₂OO構造はPES上で分極が最も大きくなるため、反作用場の効果が大きいことが期待される。より適切な反作用場であるSCPCM場の結果はこれと一致し、分子内/分子間水素移動共に安定化エネルギーは僅かではあるが大きく増えている。

【0081】一方、Onsager場では必ずしもそう

ではない。 H_2O の分解は反応作用場により増加しているが、 H_2O の分解はむしろ気相系よりも小さくなっている。 H_2O の酸化還元反応に関し最も注目したものは、酸化性を発現すべき酸素の負電荷の大きさは、反応作用場の考慮で大きく異なる。1分子の H_2O が関与しては変わらない。

【0082】気相反応系の場合には、触媒 H_2O 分子数が0、1、2、3と増すにつれて、この酸化性を発現する酸素の $Mulliken$ 電荷は-0.5052(0分子 H_2O)、-0.5394(1分子)、-0.562(-0.5902(2分子))、-0.5981(-0.6180(3分子))のように増加した(MP2/aug-cc-pVDZレベルでの値)。今回用いたSCRF法では、電荷分布は実験値を再現できないものとしてよい。すなわち、多数の H_2O 分子が液相(例えば、種々方向を向いた電気双極子の平均)として H_2O の分解を促進していると考えられる。

【0083】ところが、気相反応系として複数の H_2O 分子が「最適な立体配置で相互作用した場合」には、少なくとも3分子 H_2O 分子までは H_2O の分解が促進される。複数の H_2O 分子からの電気双極子相互作用を「平均的」または「方向依存的」に利用するか否かによって、 H_2O の反応性(酸化性)を制御できることになる。これが、誘電相互作用に基づく液相ではなく気相反応系を用いる第2の利点である。第1の利点は反応場の低下である。

【0084】概略と、反応作用場の考慮により、(1) H_2O 自己分解反応系および1分子 H_2O 触媒系ともに、せいぜい $1 \sim 2 kcal/mol$ の極端な反応障壁低下しか見られない

(2) 酸化種(H_2O)の酸化性の指標となる各原子上の $Mulliken$ 電荷(分極電荷)は、反応作用場の考慮で大きくなるが、そこに H_2O が関与しても変化しない

ことが明らかになった。

【0085】これより、 H_2O の触媒効果、すなわち、見かけの反応障壁低下と酸化性の増大効果は、(3) H_2O が集団として反応系に及ぼす誘電的性質によるものではない

(4) H_2O と H_2O の協同的な反応により初めて実現される、気相反応系に代表される分子間の直接的反応である

ことが分かった。

【0086】これは、 $H_2O_2 + nH_2O$ 系における酸化還元反応の促進、および酸化性の抑制において、誘電的性質を生じさせるより、分子数の水分子(例えば、液相、固相)は不要であり、純水の使用量削減に寄与できることを示している。

【0087】ただし見かけの障壁低下を有効に利用するには、 H_2O_2 分子への H_2O 吸着エネルギーを内部エネルギーとして保存して散逸させないこと、すなわち反応性生体の衝突緩和を抑制することがプロセス条件として重要であるが、液相でそのような制御を行うことは困難である。したがって、オキシジェンオートの生成は、気相反応系で行うことが有効であるといえる。その代わり、汚染除去に関しては、液相反応系の利点である水和による金属イオン除去とゼータ電位制御によるバリエーションの静電除去に相当する工程を考える必要がある。

【0088】上述した1分子の H_2O_2 と3分子までの H_2O とによる分子間水素移動過程並びに分子内水素移動過程についての理論的検討結果について以下に論じる。

【0089】気相反応系を実現すれば、 H_2O_2 分子内水素移動過程では、触媒である H_2O 分子のオリゴマー化による障壁低下促進効果が認められる。また、 H_2O 分子による障壁低下促進効果に関しては、 H_2O 分子のオリゴマー化による効果は認められないものの障壁低下が生じる。特に、触媒制限を克服とした場合の吸収率一すなわち見かけ上の反応障壁は大幅に低下し、3分子の H_2O を関与させた場合にはほぼゼロとすることができ、一方、従来の液相反応系を過酸化水素や水の誘電的性質による障壁低下効果として考慮するだけでは、上記見かけ上の反応障壁はむしろ増大する。

【0090】これらの結果から、過酸化水素と水との系において高い効率で酸化種を生成するためには、以下の要件を満たすことが好ましい。すなわち、1分子の過酸化水素に対して3分子の水を作用させる。また、液相及び気相のバブル中で過酸化水素と水とを反応させるのではなく、例えば、被処理体表面道途へそれぞれ別々に供給させて反応させる。或いは、液相に比べて密度が3倍以上小さな気相バブル中でそれらのクラスタを生成し、クラスタ生成に伴って蓄えられる内部エネルギーが衝突緩和により失われるのを抑制しつつ被処理体表面に供給して、被処理体表面で酸化種を生成する。或いは、過酸化水素及び水をそれらのクラスタ化を抑制しつつ被処理体表面に供給するために、 H_2O トリマー、 H_2O ダイマー、 H_2O モノマー、 H_2O_2 ダイマー、及び H_2O_2 モノマーの同位体過渡が可能で $3 GHz$ 以上のマイクロ波を印加する。これらの少なくとも1つを採用することにより、より高い効率で酸化種を生成することが可能となる。

【0091】次に、上述した方法により生成した酸化種を用いた表面処理について説明する。

【0092】図10及び図11は、本発明の一実施形態に係る表面処理方法を概略的に示す図である。本実施形態においては、本発明の方法を流注処理に適用した場合について説明する。

【0093】まず、図10に示すように、被処理体は本質的に液相に類似の凝縮相(蒸気など)の H_2O_2 及び H

$2O$ にマイクロ波を照射する。 H_2O_2 及び H_2O はそれぞれ大きなサイズのクラスタを形成しているが、所定のマイクロ波を照射することにより、小さなサイズのクラスタを選択的に得ることができる。

【0094】次に、図11に示すように、これらクラスタを、例えば H_2O_2 と H_2O の混合物が被処理体である Si 基板11の表面で1:3となるように供給する。基板11の表面に供給されたクラスタは、極めて効率的にオキシジェンオートの酸化種を生成して Si 基板11の表面の有機物を分解する。また、金属汚染物36も、その表面から金属酸化物を形成する。その結果、基板11の表面に有機物を介して付着していた金属汚染物36やバリエーション37等が除去される。なお、有機物の分解と同時に或いは分解後に、必要に応じて、例えば、 H 等のフッ素を含むガスや金属とキレート化合物を形成するキレート剤等を供給してもよい。これにより、金属汚染物等の除去はさらに効率的となる。

【0095】以上、本発明の方法を流注処理に適用した場合について説明したが、本発明の方法は、被処理体表面の流注以外にも、例えば、被処理体表面へのシリコン酸化膜形成や金属酸化膜形成や化学的気相成長膜や物理的気相成長膜のような成膜、及び被処理体表面のドライエッチングのようなエッチング等の表面処理に適用することができ、

【0096】次に、上述した表面処理を実施するための装置について説明する。

【0097】図12は、本発明の一実施形態に係る表面処理システムを概略的に示す図である。図12に示す表面処理システムは半導体処理用の表面処理システムである。半導体処理装置1とこれに接続された収納容器2とで主に構成されている。

【0098】半導体処理装置1は、処理室3とロードロック室4とで主に構成されている。処理室3とロードロック室4とはゲートバルブ5を介して連結されている。また、ロードロック室4と収納容器2とは、それらの間に設けられたゲートバルブ6からなるクラスタツール構造と、このゲートバルブ6に連結された接続手段7と、収納容器2の側面に設けられた扉8とを介して連結可能に設けられている。なお、図12に示す表面処理システムは、ロードロック室4にゲートバルブ5を介して接続された処理室3が複数個連結された構造であってもよい。

【0099】半導体処理装置1は、基板11に対して、ドライ流注処理、酸化処理、置換処理、熱処理、成膜処理、及びエッチング処理の少なくとも1つを行うための装置である。処理室3内には気相系処理装置9が設置され、この装置9内には被処理体である基板11を載置する載置台10が設けられている。この載置台10には加熱機構と冷卻機構とが設けられており、基板温度を制御可能である。処理装置9は、 $Al-Mg$ 合金等のアルミ

ニウム合金のような金属材料により形成されている。処理装置9の内壁は、その腐蝕や溶融からのガス放出や重金属の析出による基板11の汚染並びにそれら起因して半導体装置に不良を生じさせるのを防止するために、通常、研削された後に酸化不動膜がフッ化不動膜が形成されるか、或いは SiO_2 、 SiC 、或いは SiN のような他の材料で被覆されている。

【0100】処理室3内には、載置台10の底面に對向して複数のプロセスガスを混合して供給するためのシヤワーヘッド12が設けられている。このシヤワーヘッド12には、基板11の表面処理に使用する複数のプロセスガスを供給するためのガス供給手段13が、開閉バルブ14を有する配管を介して接続されている。なお、ここでは、複数のプロセスガスとは過酸化水素と水とを含むガスであるものとする。

【0101】図12において、シヤワーヘッド12及びガス供給手段13等は1つのみ描かれているが、通常は、これらは複数設けられる。この場合、それぞれのガス供給手段13から種類の異なるプロセスガスを所望の流量でシヤワーヘッド12に供給することができ、例えば、過酸化水素と水とのモル比が半導体基板11の表面近傍で1:3となるように流量を制御可能である。過酸化水素と水と、それぞれ別々に供給してもよく、混合ガスとして供給してもよい。さらに、これらガスは、他のガスで希釈してもよい。そのようなガスとしては、希ガス、窒素、及び酸素等のように振動自由度が60以下のガスを挙げることができる。

【0102】処理装置9の底面には排気口15が設けられている。処理装置9は排気口15を介して排気手段16、例えばロータリーポンプとターボモーターポンプとの組合せと接続されている。排気手段16は、処理装置9内の過酸化水素を含むガスの分圧、水を含むガスの分圧、或いは過酸化水素と水を含むガスの分圧を、例えば $1.013 hPa \sim 1 \times 10^{-8} hPa$ の所定の真空度に真空排気する。

【0103】なお、処理室3において、プラズマ処理の処理、例えばドライ流注処理、エッチング処理、成膜処理、酸化処理、或いは熱処理を行う場合には、処理装置9は電気的に接地され、載置台10は上部電極として、例えば $100 kHz \sim 500 kHz$ の高周波電場がマッソン回路を介して印加されるように構成される。とともに、シヤワーヘッド12は上部電極として例えば $15 GHz$ 、発出力 $0.3 \sim 3 kW$ の高周波電場がマッソン回路を介して印加されるように構成される。

【0104】このマイクロ波の周波数は、水クラスタを3分子クラスタ以下にするのに要する周波数が $3.4 GHz$ 以上であること、過酸化水素クラスタを2分子クラスタ以下にするのに要する周波数が $3.2 GHz$ 以上であることとを考慮すると、 $3 GHz$ 以上であることが好ましい。

【0105】また、過酸化水素と水を含むガスの供給には、過酸化水素と水の共沸混合液からの蒸気を蒸留キャリアガスで供給するラインと水蒸気のみを供給するラインからの供給ガスを用いて、過酸化水素と水とのモル比が半導体基板11の位置で1:3となるように調整してもよい。

【0106】以上のように構成された処理室3と隣接するロードロック室4とは、基板11の搬入時に自動的に開くゲートバルブ5で連続可能に設けられている。

【0107】ロードロック室4は気密構造を有しており、内部には基板11を搬送し、隣接した処理室3の載置台10上に基板11を載置する搬送手段17が設けられている。搬送手段17は、ロードロック室4の底部に磁気レールによりシールされ、回転・上下動・X軸またはY軸駆動可能な駆動軸をもって外部に設けられた駆動手段18と連続されている。この駆動手段18の駆動力により、搬送手段17は、前進・後退・回転・上下の動きを行うように構成される。

【0108】ロードロック室4内へは、外部に設けられたガス供給手段19により不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアが、開閉バルブ20を介してロードロック室4内に設けられたフィルタ21により供給される。このフィルタ21は、ガスのシャワーへ構成されており、複数の細かな穴を多数開口したもので、さらに細かな凝結体に形成された多孔質体を用いることができる。

【0109】ロードロック室4の底部には、排気口22及びバルブ23を介して排気手段24、例えばターボポンプとロータリーポンプとが設けられている。この排気手段24により、ロードロック室4は、大気圧から所定の真空度、例えば数10hPa〜1×10⁻⁵hPaに真空排気される。

【0110】ロードロック室4の処理容器50は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。処理容器50の内壁は、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出を防止するために、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0111】以上のように構成されたロードロック室4と隣接する搬送手段7とは、ゲートバルブ6を介して連続可能に設けられている。

【0112】ロードロック室4の側壁に設けられ、開閉可能なゲートバルブ6には、収納容器2に設けられた扉8が接続可能な通路である接続手段7が設けられている。この接続手段7には、ロードロック室4内に設けられた搬送手段7が基板11を保持して搬送可能な空間が通路として設けられている。接続手段7は、気密に構成されており、収納容器2が、ゲートバルブ6と扉8とは

開口により形成される収納容器2内とにまたがって形成される連通空間を外部から隔離し、気密なクリンエニアを形成するように構成されている。この接続手段7には、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアが供給されるように構成されている。接続手段7の非可動部分は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。接続手段7の内壁は、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0113】収納容器2は気密構造を有しており、内部には複数の基板11を収納可能なカセット25とこれを保持する保持手段26とが設けられている。収納容器2、カセット25及び保持手段26は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。また、それらの内壁或いは治具表面は、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆され、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出が防止されている。

【0114】収納容器2の側壁、例えば側壁面には、開閉可能で、閉じた状態で気密な機構を有する扉8が設けられている。収納容器2は、半導体処理装置1とは切り離して、内部の雰囲気とクリンエニアとを保持して搬送可能な構造となっている。収納容器2内は、この容器2の搬送に際して、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアを先導させた常圧状態としてもよいし、これらガスによる減圧雰囲気としてもよい。

【0115】収納容器2の上部には、開口27を有する開閉バルブ28が配管により、収納容器2内のフィルタ29に接続されている。開閉バルブ28は、外部のガス供給手段、例えばガス供給手段19により、収納容器2内へ不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアを供給するときにのみ開けられる。収納容器2の下部には、排気口30を介してバルブ31が接続され、このバルブ31には開口32が設けられている。バルブ31は、収納容器2の真空排気を行うときにのみ開けられる。この真空排気は、外部に独立して設けられた排気手段、例えば排気手段24が、開口32に接続されたときに行われるように構成されている。

【0116】この収納容器2の動作について説明する。複数の本処理の基板11を収納した収納容器2の扉8は閉じられ、気密な状態とされ、収納容器2の内側は所定の真空度まで真空引きされた後、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアを導入され、所定の真空度に維持される。

【0117】以上のように構成された基板11の搬送システムについてその動作を説明する。複数の基板11を収納したカセット25を内部に保持した収納容器2は、その扉8を開閉した内部のクリンエニアを、例えばクラス1

に保った状態で、自動搬送ロボットにより搬送されてきて、半導体処理装置1のロードロック室4に隣接して設けられた接続手段7に隣接して配置される。

【0118】ロードロック室4内の雰囲気は、排気手段24により真空排気された後、開閉バルブ23は閉じられ、次にガス供給手段19により、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニアが所定の圧力に到達するまで、ロードロック室4内に供給される。ゲートバルブ6及び扉8が開閉し、ロードロック室4と収納容器2が連通し、内部が共通の不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気にされる。次に、ロードロック室4内の搬送手段17が移動し、収納容器2内のカセット25より基板11を取り出し、ロードロック室4内へ搬送する。

【0119】次に、ゲートバルブ6が開閉し、ロードロック室4内に所定の真空度、例えば1×10⁻³hPaへ真空排気される。次に、ゲートバルブ5が開閉し、搬送手段15の保持する基板11は、処理室3内の載置台10の上に移動される。

【0120】搬送手段17がロードロック室4内へ退避した後、ゲートバルブ5は閉閉し、処理室3内は所定の真空度まで真空排気される。次に、プロセスガスが処理室3内に供給されたり、加熱されたり、プラズマが生成される等して、基板11に対して所定のプロセスが実行される。

【0121】プロセスを終了した処理室3内は、真空排気し、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気に置かれた後、ゲートバルブ5を開閉して、基板11を搬送手段17によりロードロック室4内に搬出する。

【0122】さらに、ゲートバルブ5を閉じて、ロードロック室4内を不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気に置換した後、ゲートバルブ6を開けて、搬送手段17により基板11は、収納容器2内に保持されたカセット25の所定のスロットに戻される。以上のように基板11の搬送システムは動作し、この動作を順次枝葉ごとにカセット25より取り出して繰り返すことで、カセット25内の全ての基板11についての処理を行う。

【0123】この一連の処理が終了すると、ゲートバルブ6は閉じられ、半導体処理装置1は気密な状態に戻され、次に、収納容器2の扉8も閉じられて、収納容器2とは、気密な、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気が保たれる。

【0124】次に、処理を終了した複数の基板11を収納した収納容器2は、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気に維持されたまま、次の工程の半導体製造装置または半導体検査装置へと搬送されている。

【0125】以上のように動作され得る基板の搬送シ

ステムは、半導体基板への処理が行われているとき以外には、常時、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気に維持されていることにより、全工程を通じて基板を外部環境のこみ、埃、コンタミネーションから保護するのみならず、重金属汚染の遮蔽効果を行える。基板搬送が可能となる一連の処理を行うことができる。

【0126】図12に示す表面処理システムでは、ロードロック室4には1つの処理室3しか接続されていないが、半導体基板に複数の処理を遂行うべく複数の処理室3をロードロック室4に接続したシステムであつてもよい。さらに、収納容器2内の圧力は、処理に最適な設定を行うことができ、例えば、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気で減圧して予め浸漬するロードロック室4の圧力、例えば1×10⁻³hPaに一致させて搬送することも可能である。

【0127】逆に、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエニア雰囲気を大気圧よりも陽圧に設定して、大気の収納容器3内への混入を防止し、ロードロック室4との接続に先立ってこの収納容器2を減圧して、大気圧により近づけた後、ロードロック室4と連通することも可能である。

【0128】また、処理容器9へのプロセスガス供給は、シャワーヘッド12を用いたが、単独或いは複数のノズル形状の供給口を設けてもよい。この場合は、シャワーヘッド12に代わりマイクロ波を印加するための上部電極を設ける必要がある。

【0129】また、オキシウォータの解離を促進するために、エネルギー0.4eV以上の電磁波の照射機構を処理室3内に設けてもよい。

【0130】また、処理に用いる水は、軽水(H₂O)のみならず、重水(D₂O、HDO)であつてもよい。特に、重水を用いた場合には、酸化膜の各種処理を施した後の電気的信頼性、例えば電気的ストレスに対する水素起因の界面準位生成の抑制等が向上する。

【0131】また、Al、Cu、Fe、或いはNi等の金属汚染のドライ洗浄処理を行う場合には、過酸化水素と水を含むガスだけでなく、さらに他のガスも使用することが好ましい。これは、金属腐蝕の形成によって、金属と他のガス、例えばフッ化水素等の反応性が高められることを利用するものである。

【0132】例えば、過酸化水素と水を含むガスとハログンを含有反応性ガスまたは金属とキレート化合物を形成するキレート剤とを、同時に或いは交互に或いは連動的に処理室3に供給・処理することにより、ハログン化金属、ハログン化金属腐蝕物、金属キレート化合物、及び金属腐蝕物キレート化合物等の比較的蒸気圧の高い金属化合物が形成されるため、金属汚染を除去することができる。ハログンを含有反応性ガスとしては、例えば、無水フッ化水素、無水塩化水素、無水臭化水素、無水砒化水素、F₂、Cl₂、Br₂、I₂、C1F₃、N

F₃、BF₃、BCl₃、BBR₃、BI₃、CF₃Cl、C₂F₃Br、及びCF₃I等を用いることができる。但し、オゾン層破壊防止の観点から、Clを含むガスの使用は可能な限り避けることが好ましい。

【0133】また、Cu等のように蒸気圧の高い金属化合物が形成されにくい場合には、固体希ガス、固体二酸化炭素、固体アルコール、或いは水等を照射すること、超音波振動を印加すること、または加熱すること、物理的除去処理を行うことが好ましい。特に、上述した金属化合物の形成と物理的除去とを同時に、交互に、或いは連続的に1回以上繰り返して行うことにより、C₂等の金属汚染も除去することができる。なお、超音波振動を印加する場合には、インジウムアルコール等のように慣性状態での蒸気圧が十分に高く、基板11の電極が速やかに進行する有機溶媒の蒸気を処理室3に供給して処理するか、或いは処理室3を液体状態の溶媒に基板11を浸漬させることが可能な構造として、そこで処理することにより、超音波の伝播効率を高めることができる。

【0134】また、上述したように、過酸化水素への水の吸着により生じた吸着熱が気体分子同士の衝突により散逸するのを抑制するためには、処理室3内の全圧が低く且つ排気速度が速いこと、すなわち、処理室3内でのプロセスガスの滞留時間が短いことが第一に重要である。第2には、希釈供給に用いるガスの振動自由度3N-6 (Nはガス分子の構成原子数) が小さいこと、或いは希釈供給に用いるガスの分子量が大きいことも重要である。最も好ましいガスは振動自由度がゼロの重水素ガス(KrやXe)であるが、振動自由度が1の重水素ガス等の2原子分子も好ましい。インジウムアルコール等のアルコール類は基板11上で電極が十分に速いため、希釈供給に用いるガスとしても利用可能であるが、振動自由度は3である。インジウムアルコール二分子を含め振動自由度が6以下であれば利用可能である。

【0135】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0136】(実施例1) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

【0137】まず、半導体(100)シリコン基板11をCuあるいはFeを含む溶液に浸出して、その表面を強制的に汚染させた。初期汚染濃度を気相分析法フレイムレス原子吸光法で分析したところ、 $1.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のCuと $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のFeが検出された。

【0138】この基板11を処理室3の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで交互に導入し15GHzのマイクロ波を用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

を印加して常温で洗浄処理を施した。さらに、基板11の被処理面に対して固体二酸化炭素を照射する工程を1サイクル10秒で10サイクル行った。

【0139】その後、基板11を取り出し残留汚染濃度を測定したところ、 $7 \times 10^{9} \text{ atoms/cm}^2$ のCuと $9 \times 10^{9} \text{ atoms/cm}^2$ のFeが検出されるまでに汚染を除去することができた。

【0140】(実施例2) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の有機汚染をドライ洗浄処理した。

【0141】まず、シリコン基板11にボラック系ボジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から150サイクル行った。

【0142】その後、基板11を処理室3から取り出し、レジスト除去速度を測定した。レジスト除去速度は600nm/minであった。

【0143】次に、上述した処理を施したシリコン基板11にボラック系ボジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水蒸気とをモル比が1:3となるように全圧6.65hPaで交互に導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0144】その後、基板11を取り出し残留有機汚染を測定した。X線光電子分光法で測定したカーボン(C)残留汚染濃度は検出限界以下にまで除去することができた。

【0145】(実施例3) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にドライ洗浄処理を施して、パーティクル除去を行った。

【0146】まず、シリコン基板11にポリスチレン微粒子を散布して、その表面を強汚染させた。この基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から50サイクル行った。

【0147】その後、基板11を取り出し、0.1ミクロン径以上のパーティクル除去率を測定した。パーティクルを基板11に接着するグルーレイヤとなる有機汚染が過酸化水素由来の酸化層で完全に酸化除去され且つ液相工程と異なりパーティクルの帯電が抑制されたため、10サイクル程度の処理で98%以上のパーティクル除去率を実現することができた。ポリスチレン微粒子

の代りにシリカ微粒子や窒化シリコン微粒子を散布した場合も、同様の条件で97%以上のパーティクル除去率を実現することができた。

【0148】(実施例4) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にシリコン酸化膜を形成した。

【0149】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した。次に、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で50分間酸化処理を施した。

【0150】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、E'セクタ、Pbセクタ、過酸化ラジカル、及び非架橋ホーメルセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜や活性酸素を用いて形成した酸化膜と同等以上の特性が得られた。

【0151】(実施例5) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、所望前処理であるドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理との連続処理を行った。なお、このドライ洗浄処理は、基板11の表面の金属汚染、有機汚染、及びパーティクルを除去するものである。

【0152】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0153】次に、過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスと無水フッ化水素ガスを全圧6.65hPaで交互に導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施し、さらに基板11に対して固体インジウムアルコールを照射した。この工程は、1サイクル10秒で10サイクル行った。

【0154】さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で50分間酸化処理を施した。

【0155】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $9 \times 10^{9} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $1 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、E'セクタ、Pbセクタ、過酸化ラジカル、非架橋

ホーメルセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜あるいは活性酸素を用いて形成した酸化膜より優れ、且つシリコン酸化膜形成処理を単独で行った実施例4と同等以上の特性が得られた。なお、この連続処理は同一処理室で行ってもよい、或いは異なる処理室または他の処理装置へ被処理基板11を搬送して行ってもよい。

【0156】(実施例6) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、重水を用いたシリコン酸化膜形成処理を行った。

【0157】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と重水(D₂O)とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で50分間酸化処理を施した。

【0158】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。as grownの酸化膜については、重水素の含有濃度は $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 、屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、E'セクタ、Pbセクタ、過酸化ラジカル、非架橋ホーメルセンタ共に検出限界以下であった。すなわち、軽水(H₂O)を用いた実施例4と同様の結果が得られた。

【0159】しかしながら、 $J_g = 0.01 \text{ A/cm}^2$ の電流注入条件で 10 C/cm^2 までのF-Nストレス印加後の表面電位密度増加は、実施例4に対して6割程度にまで抑制された。また、F-Nストレス印加後の表面電位密度の分散も軽水の場合に比べて大幅に減少した。

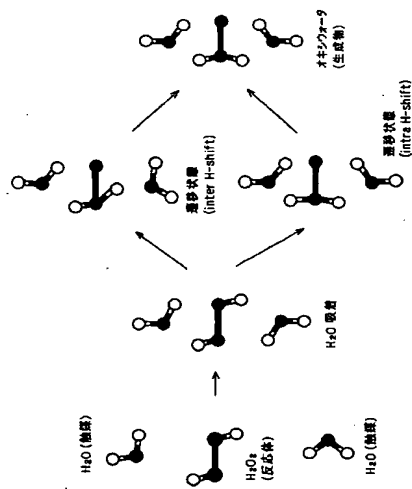
【0160】(実施例7) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、金属酸化膜の熱処理を行った。

【0161】まず、シリコン基板11の一隅の表面に設けたTiAlNパリア層の上に熱力学的に安定なSrTiO₃膜を形成し、さらに、SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃構造の金属酸化膜キャパシタを形成した。

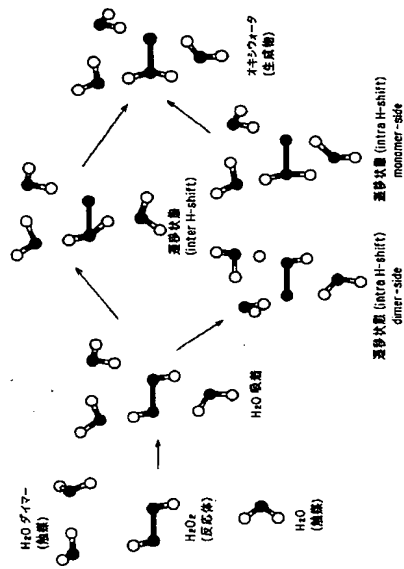
【0162】次に、このシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に載置した。さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で90分間酸化処理を施した。

【0163】この酸化処理では、真空熱処理で発生するような酸化膜がれや膨れなどは観察されなかった。また、X線回折法で測定したBaTiO₃単結晶層のc軸長も、0.414nmと大きな伸びを示した。強誘電特性は、強誘電体厚約30nm、1V印加で60mC

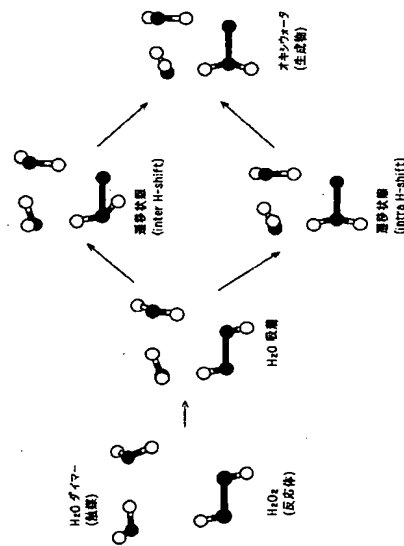
【図4】



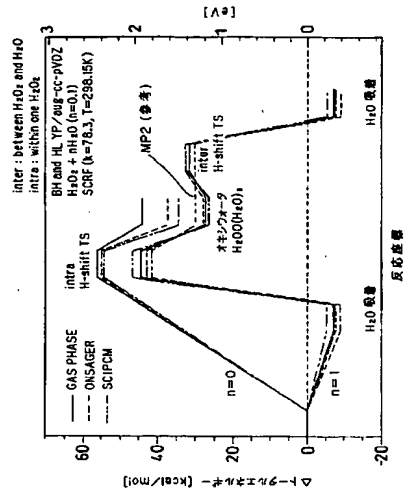
【図6】



【図5】

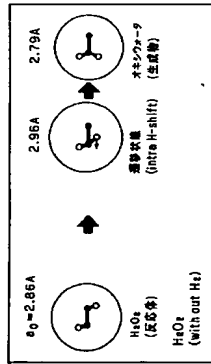


【図7】

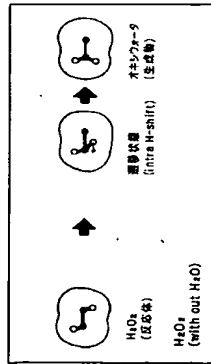


【図8】

SCRF = ONSAGER
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)

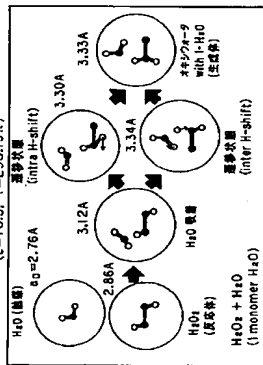


SCRF = SC/PCM
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)

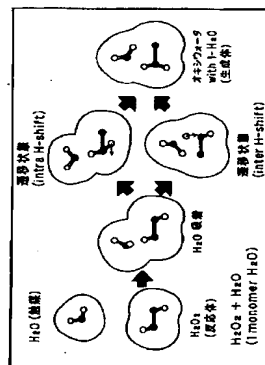


【図9】

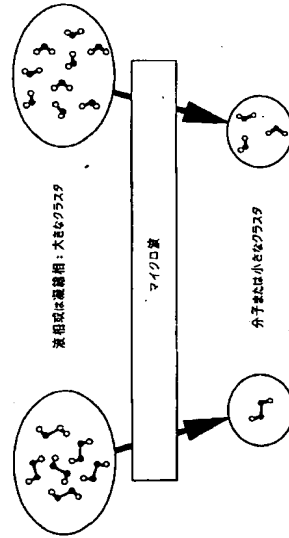
SCRF = ONSAGER
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)



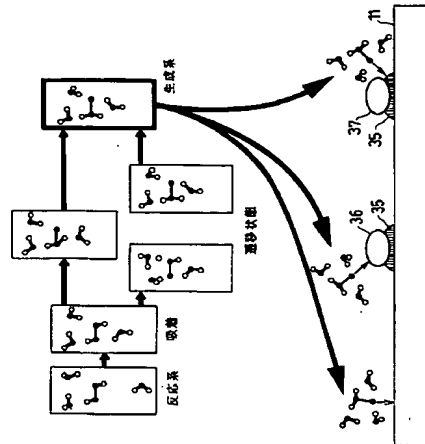
SCRF = SC/PCM
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)



【図10】



【図11】



【図12】

